

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

И.В.Груздев, Б.М.Кондратенко, Я.И.Коренман*

Институт биологии Коми научного центра УрО РАН
167982, Сыктывкар, ГСП-2, Коммунистическая, 28.

*Воронежская государственная технологическая академия,
394000, Воронеж, пр. Революции, 19
gruzdev@ib.ksc.komî.ru

Поступила в редакцию 26 сентября 2001 г.

Для химической модификации хлорфенолов (2- и 4-хлорфенолов, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-трихлорфенола) в водных средах применен молекулярный бром с последующим ацилированием полученных бромпроизводных (вторая стадия) ангидридами или хлорангидридами фторсодержащих карбоновых кислот в органическом экстракте. Проведена оптимизация условий реакции бромирования и ацилирования исследуемых соединений, изучены экстракционные и газохроматографические характеристики бромпроизводных фенолов и их эфиров, оценена эффективность химической модификации. Для высокоэффективного концентрирования дериватов хлорфенолов применен микрожидкостной вариант экстракции. Предлагаемый способ дериватизации позволяет снизить пределы обнаружения хлорфенолов до 0.02–0.05 мкг/дм³.

CHLORODERIVATIVES OF PHENOL DETERMINATION IN WATER USING CHEMICAL MODIFICATION
I.V.Gruzdev, B.M.Kondratenok, Ya.I.Korenman

For derivatization of phenol, 2- and 4-chlorophenols, 2,4- and 2,6-dichlorophenols, 2,4,6-trichlorophenol in water solutions to apply molecular bromine as a modifying agent with the consequent etherification of obtained bromine derivatives by trifluoroacetic anhydride in organic solvent medium. Optimisation of conditions of bromination reaction has been performed by simultaneous presence of all the compounds under study. Extractive and gas-chromatographic characteristics of phenol bromoderivatives and their trifluoroacetates have been studied. As a result of derivation the levels of detectable phenols are decreased to 0.02–0.05 µg/l.

Груздев Иван Владимирович – научный сотрудник Института биологии Коми научного центра УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений, хроматографические методы анализа объектов окружающей среды.

Автор 55 публикаций, 3 изобретений.

Кондратенко Борис Михайлович – заведующий экоаналитической лабораторией Института биологии Коми научного центра УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: мониторинг

объектов окружающей среды, аналитическая химия органических соединений.

Автор более 80 публикаций, 4 изобретений.

Коренман Яков Израильевич – заведующий кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: экоаналитическая химия, экстракция органических соединений.

Автор более 500 публикаций, 70 изобретений.

Совершенствование способов определения фенольных соединений в водных средах обусловлено их широкой распространенностью, высокой токсичностью и необходимостью контроля на уровне микроконцентраций. Кроме того, хлорфе-

нолы являются прямыми предшественниками полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов, образование которых может происходить в результате химического взаимодействия двух любых молекул хлорфенолов [1].

В аналитической химии хлорфенолов преобладают методики газохроматографического определения в виде их эфирных производных [2–6]. Эфиры хлорфенолов получают непосредственно в воде или в органическом растворителе после проведения экстракционного концентрирования. Оба этих варианта имеют существенные недостатки [7]: дериватизация в воде сопровождается гидролизом, как получаемых эфиров, так и реагентов, а предварительная экстракция хлорфенолов малоэффективна вследствие их высокой гидрофильности.

Нами предложен новый подход к дериватизации хлорфенолов (2- и 4-хлорфенолов, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-трихлорфенола и фенола), основанный на более эффективном использовании их реакционной способности, а именно: введение на первой стадии в молекулу хлорфенолов атомов брома [8], высокоэффективная экстракция полученных гидрофобных дериватов, их ацилирование в экстракте фторсодержащими реагентами и на последней стадии – определение эфиров методом капиллярной газожидкостной хроматографии (рис. 1).

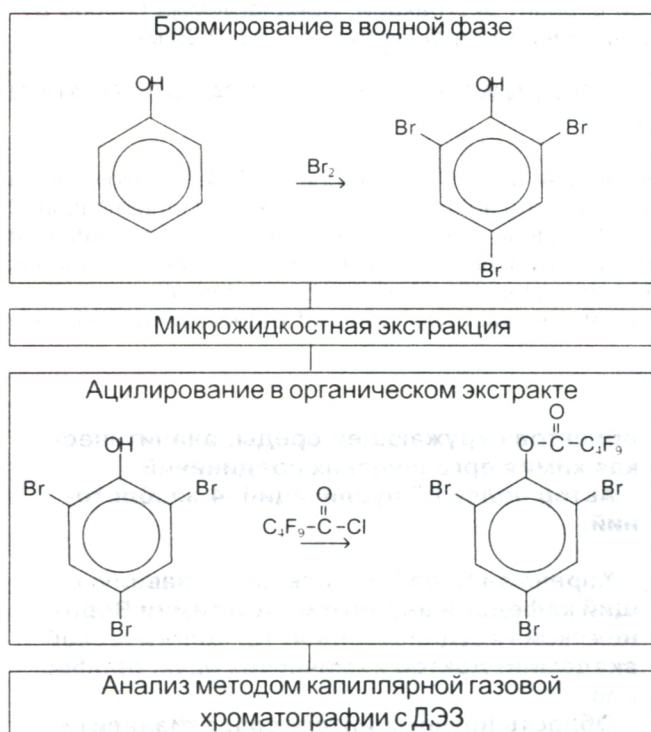


Рис.1. Предлагаемый алгоритм определения хлорфенолов при двухстадийной химической модификации

Предлагаемый вариант дериватизации имеет ряд преимуществ, устраняющих недостатки известных подходов:

- реакция бромирования хлорфенолов селективна, а вода как растворитель катализирует протекание бромирования [9];
- введение в молекулу хлорфенолов атомов бро-

ма повышает его гидрофобность [10], что обеспечивает при экстракции более полное извлечение определяемого вещества из водной матрицы в органическую фазу:

- ацилирование в среде органического растворителя исключает гидролиз эфиров и реагентов;
- целенаправленное насыщение определяемых хлорфенолов атомами галогенов в сочетании с галогенселективным детектором электронного захвата (ДЭЗ) обеспечивает высокочувствительное газохроматографическое определение.

Данная работа посвящена изучению газохроматографических и экстракционных характеристик новых аналитических форм хлорфенолов, оптимизации условий реакций бромирования и ацилирования исследуемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и оборудование. Исследование выполнено на газовом хроматографе "Цвет-560" с ДЭЗ, совмещенным с измерительной системой преобразования и обработки хроматографической информации "Полихром" (№ 13090-91 в Государственном реестре средств измерений).

Условия газохроматографического определения: капиллярная кварцевая колонка (30 м x 0.2 мм) с неподвижной жидкой фазой SE-30, скорость потока газа-носителя (азот, ос.ч.) через колонку – 0.5 мл/мин, деление потока – 1:50, поддув детектора – 40 мл/мин, температура термостата колонок – 130°C, испарителя – 350°C, детектора – 300°C.

Микрожидкостную экстракцию проводили в мерных колбах вместимостью 500 см³ с применением магнитной мешалки ММ-5, частота вращения 2000–5000 об/мин.

Хромато-масс-спектрометрическую идентификацию бромпроизводных хлорфенолов проводили на приборе "Shimadzu QP 5050A" (Япония).

Редокс-потенциал и pH водных растворов брома измеряли на иономере И-130 с платиновым электродом ЭВП-1, стеклянным ЭСЛ-63-07 и электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Реактивы и растворители. Для приготовления модельных водных растворов хлорфенолов с концентрациями 0.05–50 мкг/дм³ применяли препараты 2- и 4-хлорфенолов, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов и 2,4,6-трихлорфенола и фенола ("Merck", Германия) с содержанием основного компонента не менее 99 %.

Ацилирующие агенты: хлорангидрид перфторвалериановой кислоты, трифторуксусный ангидрид, уксусный ангидрид квалификации "ч" ("Уралфтор", Россия).

Растворители (гексан, бензол, толуол, бутил-

ацетат, этанол) очищали по известным методикам [11]. Степень чистоты контролировали по отсутствию пиков примесей на хроматограммах растворителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дериватизация. Оптимизацию условий бромирования хлорфенолов в водном растворе проводили по трем параметрам: концентрация молекулярного брома, pH водного раствора, время реакции бромирования.

Установлено, что при бромировании хлорфенолов в интервале pH 1-7 и большом избытке брома количественное образование бромпроизводных достигается за 10-20 с [12]. Однако, вследствие большого положительного мезомерного эффекта гидроксильной группы и высокого редокс-потенциала молекулярного брома (~ 1.3 В), дальнейшее бромирование приводит к нарушению ароматичности и, как следствие, к деструкции бромпроизводных (рис.2).

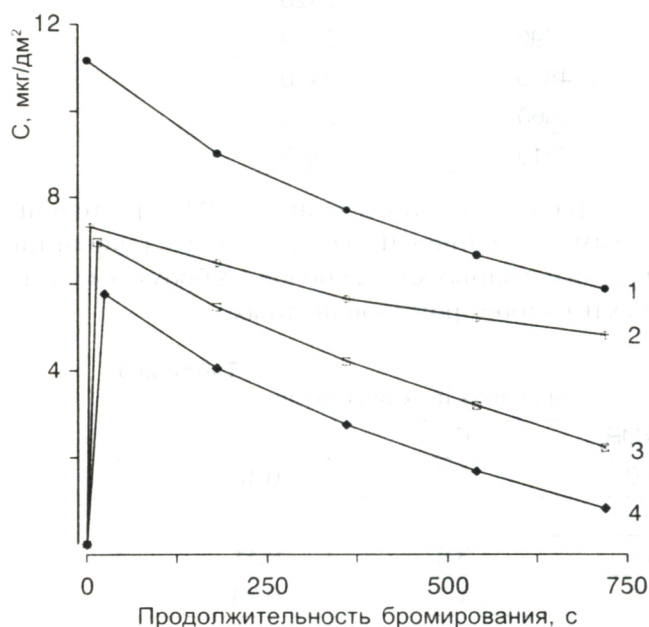


Рис.2. Зависимость концентрации (С) бромпроизводных хлорфенолов в водном растворе от продолжительности бромирования; $C_m(\text{Br}_2) = 30 \text{ мг/дм}^3$, pH=3: 2,4,6-трихлорфенол (1), 2,4,6-трибромфенол (2), 2,6-дибром-4-хлорфенол (3), 6-бром-2,4-дихлорфенол (4)

Поэтому в качестве оптимальной реакционной среды рекомендован щелочной буферный раствор, в котором бромпроизводные хлорфенолов образуются с количественным выходом в течение 10 мин и впоследствии не окисляются (рис. 3). Этот факт можно объяснить снижением редокс-потенциала молекулярного брома в щелочной среде более чем в 2 раза [13].

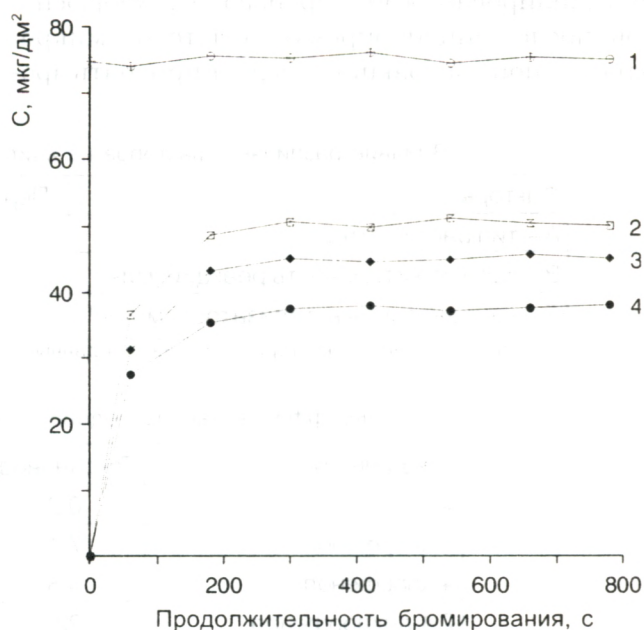


Рис.3. Зависимость концентрации бромпроизводных хлорфенолов в водном растворе от продолжительности бромирования; исходная концентрация брома в растворе 300 мг/дм^3 , pH=9: 2,4,6-трихлорфенол (1), 2,4,6-трибромфенол (2), 2,6-дибром-4-хлорфенол (3), 6-бром-2,4-дихлорфенол (4)

Второй этап дериватизации направлен на ацилирование бромпроизводных хлорфенолов в органической фазе. Основные задачи ацилирования – улучшение хроматографических характеристик за счет нейтрализации адсорбционно-активной гидроксильной группы и дальнейшее повышение чувствительности определения за счет введения дополнительных атомов галогенов.

Оптимизацию ацилирования проводили методом математического планирования эксперимента [14] по трем основным параметрам: природа растворителя (А), продолжительность реакции (В), концентрация катализатора (С). Значимость данных факторов оценивали по критерию Фишера, смысл которого заключается в сравнении рассчитанного дисперсионного отношения (F) с табличным значением ($F_{\text{табл}}$): превышение дисперсионного отношения свидетельствует о значимом влиянии данного фактора на изучаемый процесс. Значимое влияние на ацилирование бромпроизводных хлорфенолов всеми реагентами оказывает концентрация катализатора – фактор С (табл. 1). Реакционная среда и продолжительность реакции не оказывают значимого влияния на ацилирование. Наименее эффективная реакционная среда из всех исследованных реагентов – бутилацетат, ацилирование в котором осложняется активной сольватацией гидроксильной группы молекул фенолов. Оптимальными органическими растворителями для проведе-

ния ацилирования бромпроизводных хлорфенолов, после концентрирования методом микрожидкостной экстракции, следует признать ароматические углеводороды (бензол, толуол), обладающие хорошими экстракционными характеристиками (табл. 2).

Таблица 1

Влияние различных факторов на ацилирование бромпроизводных хлорфенолов

Факторы	Перфторвалераты	Трифторацетаты	Ацетаты
А – тип растворителя	2,7*	2,3	4,6
В – продолжительность реакции, мин	0,6	1,1	11,9
С – концентрация катализатора, мг/см ³	25,6	5,4	13,5

* Табличное значение критерия Фишера для данных условий эксперимента равно 4,8.

Таблица 2

Коэффициенты распределения хлорфенолов и их бромпроизводных

Соединения	Гексан–вода	Бензол–вода	Бутилацетат–вода
Фенол	0,2	2,4	49
2-хлорфенол	7,1	28	261
4-хлорфенол	0,8	18	396
2,4-дихлорфенол	22	164	868
2,6-дихлорфенол	19	64	351
2,4,6-трихлорфенол	146	1170	2480
6-бром-2,4-дихлорфенол	262	2170	2420
4-бром-2,6-дихлорфенол	207	1790	2320
2,6-дибром-4-хлорфенол	472	4830	1410
4,6-дибром-2-хлорфенол	353	3660	2190
2,4,6-tribромфенол	663	7310	1900

Эффективность проведенной дериватизации проиллюстрируем данными, представленными в табл. 3. Сравнивали основные газохроматографические характеристики: молярные отклики детектора электронного захвата (RMR_{ph}), степень асимметрии пиков (F_{as}) и времена удерживания (t_{rel}) для исходных хлорфенолов, их бромпроизводных и эфиров бромпроизводных.

тектора электронного захвата (RMR_{ph}), степень асимметрии пиков (F_{as}) и времена удерживания (t_{rel}) для исходных хлорфенолов, их бромпроизводных и эфиров бромпроизводных.

Таблица 3

Газохроматографические характеристики хлоренолов и их производных

Соединения	RMR_{ph}	F_{as}	t_{rel}
Фенол	1,0	5,0	0,10
<i>Хлорфенолы</i>			
2-хлорфенол	3,6	3,6	0,11
4-хлорфенол	3,4	4,1	0,38
2,4-дихлорфенол	21,1	2,7	0,30
2,6-дихлорфенол	25,6	2,5	0,35
2,4,6-трихлорфенол	303	2,2	0,79
<i>Бромпроизводные хлорфенолов</i>			
2,4,6-tribромфенол	482 (↑482)*	3,2 (↓ 1,6)	3,05 (↑ 31)
4,6-дибром-2-хлорфенол	463 (↑129)	3,0 (↓ 1,4)	1,98 (↑ 18)
2,6-дибром 4-хлорфенол	437 (↑128)	2,6 (↓ 1,4)	1,90 (↑ 5,0)
6-бром-2,4-дихлорфенол	400 (↑19)	2,2 (↓ 1,2)	1,23 (↑ 4,1)
4-бром-2,6-дихлорфенол	378 (↑15)	2,1 (↓ 1,2)	1,29 (↑ 3,7)
<i>Перфторвалераты бромпроизводных хлорфенолов</i>			
2,4,6-трихлорфенилперфторвалерат	652 (↑ 2,2) **	1,3 (↓ 1,5)	0,86 (↑ 1,1)

Окончание табл.3

2,4,6-трибромфенилперфторвалерат	1663 (↑ 3,4)	1,1 (↓ 2,9)	3,42 (↑ 1,1)
4,6-дибром-2-хлорфенилперфторвалерат	1462 (↑ 3,2)	1,2 (↓ 2,5)	2,18 (↑ 1,1)
2,6-дибром-4-хлорфенилперфторвалерат	1474 (↑ 3,4)	1,0 (↓ 2,6)	2,11 (↑ 1,1)
6-бром 2,4-дихлорфенилперфторвалерат	1174 (↑ 2,9)	1,1 (↓ 2,0)	1,35 (↑ 1,1)
4-бром 2,6-дихлорфенилперфторвалерат	932 (↑ 2,5)	1,2 (↓ 1,8)	1,40 (↑ 1,1)
<i>Трифторацетаты бромпроизводных хлорфенолов</i>			
2,4,6-трихлорфенилтрифторацетат	551 (↑ 1,9)	1,1 (↓ 1,6)	0,39 (↓ 2,1)
2,4,6-трибромфенилтрифторацетат	805 (↑ 1,8)	1,2 (↓ 2,8)	1,59 (↓ 1,9)
4,6-дибром-2-хлорфенилтрифторацетат	861 (↑ 1,9)	1,2 (↓ 2,5)	0,95 (↓ 1,9)
2,6-дибром-4-хлорфенилтрифторацетат	778 (↑ 1,8)	1,0 (↓ 2,6)	0,96 (↓ 2,0)
6-бром-2,4-дихлорфенилтрифторацетат	684 (↑ 1,8)	1,1 (↓ 2,0)	0,63 (↓ 1,9)
4-бром-2,6-дихлорфенилтрифторацетат	616 (↑ 1,7)	1,1 (↓ 1,9)	0,64 (↓ 2,0)
<i>Ацетаты бромпроизводных хлорфенолов</i>			
2,4,6-трихлорфенилацетат	213 (↑ 1,3)	1,3 (↓ 1,5)	1,17 (↑ 1,5)
2,4,6-трибромфенилацетат	873 (↑ 1,5)	1,2 (↓ 2,7)	4,48 (↑ 1,5)
4,6-дибром-2-хлорфенилацетат	689 (↑ 1,4)	1,2 (↓ 2,4)	2,90 (↑ 1,4)
2,6-дибром-4-хлорфенилацетат	825 (↑ 1,6)	1,0 (↓ 2,5)	2,80 (↑ 1,5)
6-бром-2,4-дихлорфенилацетат	685 (↑ 1,4)	1,1 (↓ 1,9)	1,81 (↑ 1,5)
4-бром-2,6-дихлорфенилацетат	483 (↑ 1,2)	1,3 (↓ 1,6)	1,88 (↑ 1,4)

* В скобках указана кратность изменения величин по сравнению с хлорфенолами:

↑ – увеличение, ↓ – уменьшение.

** Кратность изменения величин по сравнению с бромпроизводными хлорфенолов.

Введение атомов брома в молекулы хлорфенолов приводит не только к значительному увеличению молярных откликов, но и к выравниванию их значений. Это имеет принципиально важное значение при одновременном детектировании всех компонентов анализируемой смеси. Значи-

тельное различие молярных откликов исходных хлорфенолов (более чем на 2 порядка) делает невозможным их одновременное определение, что наглядно иллюстрируется хроматограммой, представленной на рис. 4.

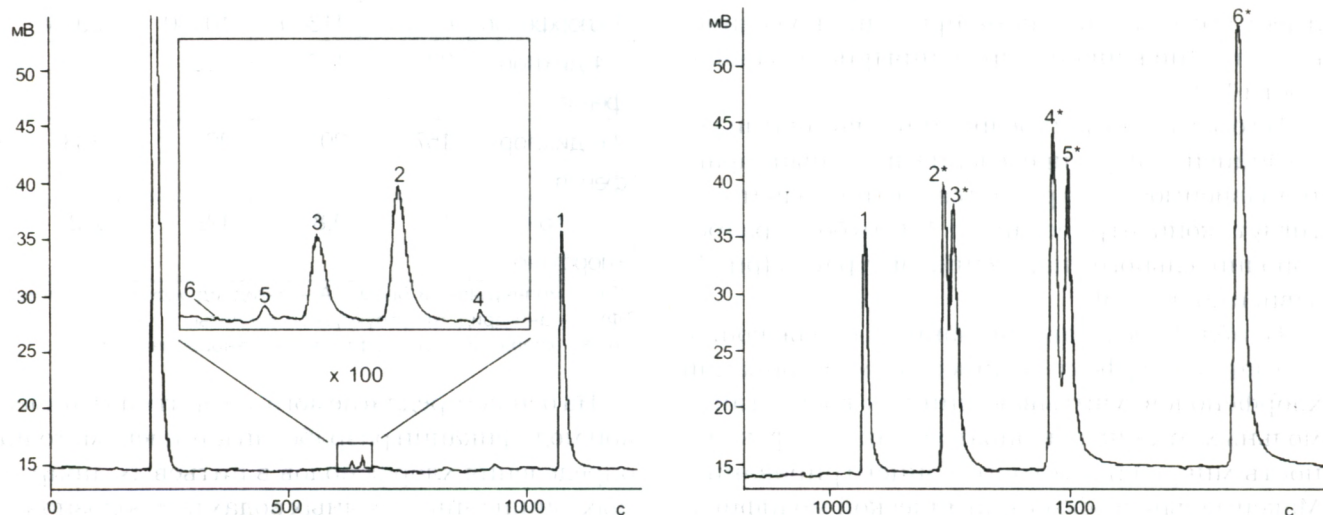


Рис.4. Хроматограмма пробы питьевой воды до проведения химической модификации (слева) и после (справа): 1 – 2,4,6-трихлорфенол; 2 и 2* – 2,4-дихлорфенол и 6-бром-2,4-дихлорфенол; 3 и 3* – 2,6-дихлорфенол и 4-бром-2,6-дихлорфенол; 4 и 4* – 4-хлорфенол и 2,6-дибром-4-хлорфенол; 5 и 5* – 2-хлорфенол и 4,6-дибром-2-хлорфенол; 6 и 6* – фенол и 2,4,6-трибромфенол соответственно

Введение девяти атомов фтора при получении перфторвалератов бромпроизводных хлорфенолов не приводит к ожидаемому значительному повышению относительных мольных откликов и составляет ~3-кратное увеличение, что мы объясняем стерическими факторами. Одно из достоинств эфирных производных – получение почти симметричных хроматографических пиков ($t_{rel} = 1.0-1.3$), что выгодно отличает эфиры от исходных фенолов и их бромпроизводных. Значительное увеличение времени удерживания получаемых дериватов позволяет уменьшить мешающее влияние легколетучих галогенсодержащих компонентов пробы и повысить степень разделения близких по свойствам изомеров до 87–97 %.

Микрожидкостная экстракция. Все отмеченные преимущества проведенной дериватизации реализуемы только при условии успешного проведения экстракционного концентрирования. В традиционном варианте эта процедура предполагает проведение жидкостной экстракции при небольших фазовых соотношениях ($r < 100$) и дальнейшее концентрирование путем упаривания полученного экстракта. Данная операция сопровождается нарушением качественного и количественного состава анализируемой пробы за счет потерь компонентов и концентрирования примесей экстрагента [15]. Для бромпроизводных хлорфенолов, имеющих высокие коэффициенты распределения (табл.2), мы применили альтернативный вариант концентрирования с высокими фазовыми соотношениями – микрожидкостную экстракцию ($r = 500-1000$). Поясним это положение: для исходных хлорфенолов, имеющих низкие коэффициенты распределения (табл.2), применение высоких фазовых соотношений ($r > 100$) не имеет смысла, так как не приводит к увеличению степени концентрирования (рис.5, зависимости 1, 2).

В то же время для соединений с высокими коэффициентами распределения линейный характер зависимости сохраняется, что позволяет достигнуть концентрирования в 1000 и более раз без дополнительного упаривания экстракта (рис.5, зависимости 3-5).

В табл. 4 представлены данные, отражающие суммарный эффект химической модификации хлорфенолов, учитывающий как возрастание мольных откликов дериватов, так и эффективность микрожидкостного концентрирования. Максимальный эффект химической модификации получен для перфторвалератов бромпроизводных хлорфенолов, что, однако, не исключает применение всех других производных. Отметим,

что чувствительность определения некоторых соединений возрастает в десятки и даже сотни тысяч раз. Выбор того или иного варианта химической модификации зависит от задач химического анализа и наличия необходимых модифицирующих реагентов.

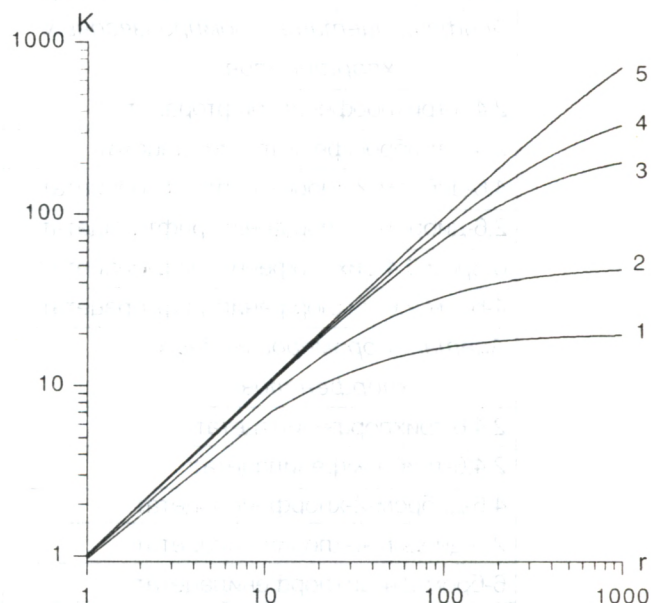


Рис.5. Зависимость степени концентрирования (K) от фазового отношения (r) при различных коэффициентах распределения: 20 (1), 50 (2), 250 (3), 500 (4), 2500 (5)

Таблица 4

Эффективность дериватизации ($K_{\text{м}}$) хлорфенолов различными реагентами; экстракционная система бензол–вода, $r = 1000$

Фенолы	Br_2^*	$\text{Br}_2\text{-YA}$	$\text{Br}_2\text{-ТФУА}$	$\text{Br}_2\text{-ХАПК}$
Фенол	177170	320615	295800	610950
2-хлорфенол	3720	5535	7000	11740
4-хлорфенол	6005	11340	10700	20260
2,4-дихлорфенол	92	157	160	270
2,6-дихлорфенол	157	201	260	388
2,4,6-трихлорфенол	1	0,8	1,8	2,2

* Br_2 – молекулярный бром; YA – ангидрид уксусной кислоты; ТФУА – ангидрид трифтоуксусной кислоты; ХАПК – хлорангидрид перфторвалериановой кислоты.

На основе предлагаемого алгоритма химической модификации разработан комплекс методик определения хлорфенолов в питьевых, природных, очищенных сточных водах целлюлозно-бумажного производства, а также в атмосферных осадках. В табл. 5 приведены результаты определения фенола и хлорфенолов в воде в виде три-

фторацетатов их бромпроизводных, полученные методом "введено-найдено". Способ позволяет надежно определять хлорфенолы в интервале

концентраций 0,01-50 мкг/дм³, что в 10 и более раз ниже установленных для данных соединений предельно допустимых концентраций.

Таблица 5

Определение фенола и хлорфенолов в воде (мкг/л); n = 5, P = 0.95

Фенолы	Введено	Найдено	S _r	Введено	Найдено	S _r
2,4,6-трихлорфенол	0,05	0,043 ± 0,010	0,18	5,0	4,8 ± 0,4	0,05
2,4-дихлорфенол	0,05	0,047 ± 0,011	0,18	5,0	4,9 ± 0,4	0,05
2,6-дихлорфенол	0,05	0,055 ± 0,011	0,16	5,0	5,2 ± 0,3	0,04
4-хлорфенол	0,05	0,046 ± 0,010	0,17	5,0	4,7 ± 0,4	0,05
2-хлорфенол	0,05	0,054 ± 0,012	0,19	5,0	4,9 ± 0,3	0,04
Фенол	0,05	0,053 ± 0,011	0,16	5,0	5,1 ± 0,2	0,03

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров Л. А., Мясоедов Б. Ф. Диоксины: химико-аналитические проблемы // Успехи химии. 1990. Т.59, №11. С.1818-1829.
2. Кульбич Т.С., Козлова В.С. Газохроматографическое определение хлорфенолов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №2. С.367-371.
3. Korda T., Popl M. Chloropenols in water and methods of their determination (review) // Chem. Listry. 1993. V.87. P.332-347.
4. Booth R.A., Lester J.N. A method for the analysis of phenol and monochlorinated and brominated phenols from complex aqueous samples // J. Chromatogr. Sci. 1994. V.32, №7. P.259-264.
5. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: Органические микропримеси. СПб.: ТЕЗА, 1995. 248 с.
6. Haislova J., Kocourek V., Lemanova J. Gas chromatographic determination of chlorinated phenols in the form of various derivatives // J.Chromatogr. 1988. V. 439, №3. P.307-316.
7. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №12. С.1942-1966.
8. Пат. 2142627 РФ / Я.И.Коренман, И.В.Груздев, Б.М.Кондратенко, В.Н.Фокин. Бюл. №34. Приоритет 10.12.99.
9. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990. 560 с.
10. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький: ГГУ, 1973. 158 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
12. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде /Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко и др. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 12. С.1134-1138.
13. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.:Химия, 1995. 379 с.
14. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. школа, 1985. 327 с.
15. О методологии определения органических примесей в воде /И.А.Ревельский, И.В.Головко, Ю.С.Яшин и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 1995. Т.36, №2. С.395-408.

* * * * *